

(A4)

(19)日本国特許庁 (JP)

## (12) 公表特許公報 (A)

(11)特許出願公表番号

特表2002-510306

(P2002-510306A)

(43)公表日 平成14年4月2日 (2002.4.2)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコト (参考)
C 07 D 301/10		C 07 D 301/10	
B 01 J 27/138		B 01 J 27/138	Z
27/232		27/232	Z
C 07 D 303/04		C 07 D 303/04	
// C 07 B 61/00	3 0 0	C 07 B 61/00	3 0 0
		審査請求 未請求	予備審査請求 有 (全 26 頁)

(21)出願番号	特願平11-503640
(86) (22)出願日	平成10年5月20日 (1998.5.20)
(85) 翻訳文提出日	平成11年11月24日 (1999.11.24)
(86)国際出願番号	PCT/EP98/02959
(87)国際公開番号	WO98/58921
(87)国際公開日	平成10年12月30日 (1998.12.30)
(31)優先権主張番号	08/880, 905
(32)優先日	平成9年6月23日 (1997.6.23)
(33)優先権主張国	米国 (U.S.)

(71)出願人	アルコ ケミカル テクノロジー, エルビー.
	アメリカ合衆国 19807 デラウエア州
	グリーンビル ケネット バイク 4001
	トウ グリーンビル クロッシング シュート 238
(72)発明者	クーカー ベルナード
	アメリカ合衆国 19382 ペンシルベニア州 マルバーン グラブ ロード 108
(74)代理人	弁理士 秋沢 政光

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 塩化物含有銀触媒を用いるプロピレンのエポキシ化

## (57)【要約】

プロピレンのプロピレンオキシドへの直接酸化が、アルカリ土類金属化合物担体付き銀触媒の使用によって、達成される。この銀触媒は、無機塩化物促進剤と、窒素オキシアニオンまたはその前駆物質を含むカリウム塩から誘導されるカリウム促進剤とを含む。

(2)

## 【特許請求の範囲】

1. プロピレンと酸素を含む供給原料流を担体付き銀触媒に接触させることから成るプロピレンエポキシ化法であって、前記触媒が、
  - (a) アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類チタン酸塩、およびこれらの混合物から成るグループから選択されるアルカリ土類金属化合物から成る担体、
  - (b) 触媒作用的に有効な量の金属銀、
  - (c) 促進作用を有する量の無機塩化物促進剤、
  - (d) カリウム陽イオンと窒素オキシアニオンまたはその前駆物質とから成るカリウム塩から誘導される、促進作用を有する量のカリウム促進剤、
 から成ることを特徴とする方法。
2. 無機塩化物促進剤が、アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物、遷移金属塩化物、およびこれらの混合物から成るグループから選択される無機塩化物化合物から誘導される請求項1の方法。
3. 供給原料流が実質的に有機ハロゲン化物を含まない請求項1の方法。
4. アルカリ土類金属化合物が、炭酸カルシウム、チタン酸カルシウム、およびこれらの混合物から成るグループから選択される請求項1の方法。
5. 供給原料流がさらに酸化窒素種を含む請求項1の方法。
6. 供給原料流がさらに二酸化炭素を含む請求項1の方法。
7. カリウム塩が、炭酸カリウム、二炭酸カリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、およびこれらの混合物から成るグループから選択される請求項1の方法。
8. 前記接触が180～320℃の温度で実施される請求項1の方法。
9. 担体付き銀触媒が、10～60wt%Ag、0.05～2wt%C1、および0.5～10wt%Kに対応する元素組成を有し、また少なくとも25wt%のアルカリ土類金属化合物を含む請求項1の方法。
10. 担体付き銀触媒が、さらに、Mo、Re、W、およびこれらの混合物から

(3)

成るグループから選択される、促進作用を有する量の金属促進剤を含む請求項1の方法。

- 1 1. 担体付き銀触媒が、担体に、銀化合物、無機塩化物化合物、およびカリウム塩を含浸させ、その後、含浸担体を、少なくとも一部の銀化合物を金属銀に還元するのに有効な条件下でか焼することによって製造される請求項1の方法。
- 1 2. 担体付き銀触媒が、担体に、銀化合物および無機塩化物化合物を含浸させ、含浸担体を、少なくとも一部の銀化合物を金属銀に還元するのに有効な条件下でか焼し、か焼担体にカリウム塩を含浸させることによって製造される請求項1の方法。
- 1 3. 無機塩化物促進剤が、塩化銀、五塩化モリブデン、およびこれらの混合物から成るグループから選択される遷移金属塩化物から誘導される請求項1の方法。
- 1 4. プロピレンと酸素とを含む供給原料流を、200～300℃の温度で、担体付き銀触媒に接触させることから成るプロピレンエポキシ化法であって、前記触媒が、
  - (a) 炭酸カルシウムから成る担体、
  - (b) 触媒作用的に有効な量の金属銀
  - (c) アルカリ金属塩化物、アルカリ土類金属塩化物、遷移金属塩化物、およびこれらの混合物から成るグループから選択される無機塩化物化合物から誘導される、促進作用を有する量の無機塩化物促進剤、
  - (d) 炭酸カリウム、二炭酸カリウム、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、およびこれらの混合物から成るグループから選択されるカリウム塩から誘導される、促進作用を有する量のカリウム促進剤、から成ることを特徴とする方法。
- 1 5. 無機塩化物化合物が、塩化銀、塩化モリブデン、およびこれらの混合物から成るグループから選択される遷移金属塩化物である請求項1-4の方法。

(4)

16. 担体付き銀触媒であって、

- (a) アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属チタン酸塩、およびこれらの混合物から成るグループから選択されるアルカリ土類金属化合物から成る、少なくとも25wt%の担体、
- (b) 10~60wt%Ag、
- (c) 0.05~5wt%Cl、
- (d) 0.5~10wt%K、

から成ることを特徴とする触媒。

(5)

## 【発明の詳細な説明】

## 発明の名称

塩化物含有銀触媒を用いるプロピレンのエポキシ化

## 発明の分野

本発明は、分子酸素を用いて、気相で、プロピレンをプロピレンオキシドに直接酸化する方法に関する。より詳しくは、本発明は、エポキシド生成を選択的に触媒するために、ある種のアルカリ土類金属含有化合物上に支持された金属銀から成る組成物を使用することに関する。この触媒の性能は、無機塩化物促進剤たとえば塩化銀を、カリウム陽イオンと窒素オキシアニオンまたはその前駆物質とから成るカリウム塩から誘導されるカリウム促進剤とともに、導入することによって改良される。

## 発明の背景

分子酸素によるエチレンのエチレンオキシドへの直接酸化は、周知であり、実際、エチレンオキシドの商業生産に現在使用されている方法である。この目的のための代表的触媒は、金属銀またはイオン銀を含み、随意に各種の促進剤および活性剤で改質されている。大部分のそのような触媒は、多孔質の不活性担体またはキャリヤーたとえばアルファアルミナを含み、この担体またはキャリヤー上に銀および促進剤が付着させられる。担体付き銀触媒の存在下でのエチレンの直接酸化に関する総説は、Sachtlerほかによって、Catalyst Reviews: Science and Engineering, 23 (1&2), 127-149 (1981) に与えられている。

しかし、やはり周知のように、エチレンオキシドの生産に最適の触媒と反応条件は、より高級のオレフィンたとえばプロピレンの直接酸化においては比較しうる結果を与えない。したがって、現在達成しうるものよりも大きな収率で気相直接酸化によりプロピレンオキシドを製造しうる方法の発見は、非常に望ましいことであろう。

この分野の研究者が何年も前から認識しているように、担体付き銀触媒による触媒作用を受ける直接プロピレンエポキシ化法の効率は、プロピレンと酸素を含む供給原料流に、酸化窒素種たとえばNOと揮発性有機塩化物たとえば塩化エチ

(6)

ルとの両方を割合に少量導入することによって改良することができる。たとえば、米国特許第5, 387, 751号 (Haydenほか)、ならびにカナダ特許第1, 282, 772号 (Thorsteinson) および第1, 286, 687号 (Habenschussほか) の各明細書を参照されたい。

しかし、揮発性有機塩化物の供給原料流への添加は、ある種の実際的欠点を有する。有機塩化物の使用は、普通に使用されるppmレベルの場合でも、プロピレンオキシド生産の原料費の有意の増大をもたらす。エポキシ化反応器からの流出物中のすべての有機塩化物を採取または捕捉するための対策を実施しなければならない。そのような採取法は、イオン塩化物種の生成をもたらしうるものであり、そのため採取部分に使用されている構造材料の腐食が促進されがちである。さらに、有機塩化物の採取はいつでも多量になされるとは限らず、したがって未反応または非加水分解有機塩化物が工程から漏れ出して、大気汚染の一因となりうる。

したがって、容易にわかるように、供給原料流に有機塩化物を添加する必要はないが、しかし十分大きなプロピレンオキシド選択率を与える、直接プロピレンエポキシ化法を開発することは、この分野における大きな要求を満たすものであろう。

#### 発明の要約

プロピレンと酸素とから成る供給原料流を特別な種類の銀触媒に接触させることから成るプロピレンエポキシ化法を提供する。この触媒は、(a) 担体、(b) 触媒作用的に有効な量の金属銀、(c) 促進作用を有する量の無機塩化物促進剤、および(d) 促進作用を有する量のカリウム促進剤、から成る。担体は、アルカリ土類金属炭酸塩(たとえば、炭酸カルシウム)、アルカリ土類金属チタン酸塩、およびこれらの混合物から成るグループから選択されるアルカリ土類金属化合物から成る。無機塩化物促進剤は、無機塩化物化合物たとえば塩化銀またはアルカリ土類金属塩化物から誘導することができる。カリウム促進剤は、カリウム陽イオンと窒素オキシアニオンまたはその前駆物質とから成るカリウム塩たとえば硝酸カリウムから誘導することができる。

ここで述べる方法は、供給原料流中に有機塩化物が存在しない場合でも、著し

(7)

く大きな選択率と生産性でプロピレンオキシドを製造しうるものである。

#### 発明の詳細な説明

本発明は、プロピレンをプロピレンオキシドに気相酸化する方法、すなわち酸素含有ガスと特別な種類の担体付き銀触媒との存在下で実施されるエボキシ化法に関わる。

本発明で使用する担体物質は、アルカリ土類金属炭酸塩、アルカリ土類金属チタン酸塩、およびこれらの混合物から選択されるアルカリ土類金属化合物である。使用に適する炭酸塩の例としては、アルカリ土類金属イオン特にカルシウム、ストロンチウム、マグネシウム、またはバリウムである陽イオンを有する無機炭酸塩があり、炭酸カルシウムがもっとも好ましい。アルカリ土類金属炭酸塩担体は、たとえばカナダ特許第1, 282, 772号明細書に記載されている。アルカリ土類金属チタン酸塩は、アルカリ土類金属たとえばバリウム、ストロンチウム、カルシウム、またはマグネシウムと、チタン酸塩種とを含む種類の無機物質から成る。たとえば、適当なアルカリ土類金属チタン酸塩は、実験式 $M_{2-}TiO_3$ 、 $M_2TiO_4$ および $M_{2-}Ti_2O_5$ に対応するものとすることができる。この式で、Mは、好ましくは、Ba、Sr、Ca、またはMgである。このような物質を製造するための通常の方法のうち任意のものを使用することができる。たとえば、チタン酸バリウムは、正しい比率の炭酸バリウムと二酸化チタンとの混合物を、1300°Cで、反応が完了するまで加熱することによって製造することができる。チタン酸ストロンチウムは、四塩化チタン溶液からのストロンチウム-チタン複シュウ酸塩 (double strontium titanium oxalate) 沈殿をか焼することによって、純粋な形で得ることができる。チタン酸カルシウムは、化合物 $CaTiO_3$  (CAS 12049-50-2) に相当するものとすることができる、これは鉱物ペロブスカイトとして天然に産出するが、また等モル量の酸化物を1350°Cに加熱することによって合成することもできる。ここで使用する“チタン酸カルシウム”という言葉は、式 $3CaO \cdot 2TiO_2$  (CAS 12013-80-8) および $3CaO \cdot TiO$  (CAS 12013-70-6) を有する物質をも意味する。チタン酸マグネシウムには、メタチタン酸塩 $MgTiO_3$ 、オルトチタン酸塩 $Mg_2TiO_4$ 、ニチタン酸塩M

g Ti<sub>2</sub>O<sub>5</sub>が含まれる。

前記担体物質は、非常に大きなプロピレンオキシド選択率を与えることのできるものであり、この点で、他の担体物質に比して、意外なほどすぐれているということがわかった。本発明のキャリヤーはいろいろな形で存在することができる。一つの実施態様においては、このキャリヤーは、アルカリ土類金属化合物が担体の主要（すなわち、少なくとも50wt%）成分であるか、または好ましくは実質的に担体の唯一の成分である（すなわち、担体が、実質的に、一つ以上のアルカリ土類金属化合物のみから成る）ものである。本発明の他の実施態様においては、前記の無機担体物質が、固体基質、すなわちより普通の担体物質たとえばアルミナ（好ましくは、アルファアルミナ）から成る副担体または副構造物、とともに使用される。しかし、このアルカリ土類金属化合物担体物質は、通常、完結触媒の少なくとも25wt%（大部分の実施態様においては、少なくとも35wt%）を占める。

アルカリ土類金属化合物担体物質の表面積は、一般に少なくとも0.6m<sup>2</sup>/g好ましくは少なくとも1.5m<sup>2</sup>/gである。しかし、割合に大きな表面積（たとえば、5.0~10.0m<sup>2</sup>/g）を有するアルカリ土類金属化合物担体物質も、本発明の目的に対して有効である。この結果は、オレフィンの直接酸化の分野で一般に低表面積（一般に、0.03~1.0m<sup>2</sup>/g）担体が好ましいと述べられていることを考えると、意外なものである。表面積は、Brunauer、Emmett、およびTellerが、J. Am. Chem. Soc. 60, 309-16 (1938) で述べている、窒素またはクリプトンを用いる通常のBET法によって測定する。

本発明で使用する担体物質は、一般に、多孔質または微孔質と表現することができ、一般に、水孔容積(water pore volume) 約0.05~0.80cc/gを有することができる。

本発明の担体付き触媒は、銀および/または促進剤を可溶性の形で担体に導入する、任意の公知の方法によって製造することができる。銀をアルカリ土類金属化合物担体に導入するのに好ましい方法は、含浸工程によるものである。この含浸工程においては、所望重量の銀を担体に付着させるのに十分な量の銀化合物（

銀の塩または錯体とすることができる)の溶液を、適當な溶剤または“錯生成／可溶化”剤に溶解させる。この溶液を、担体の含浸に使用することができる。この含浸は、担体を銀化合物含有含浸溶液に浸漬してペースト状混合物またはスラリーを作ることによる。次に、このスラリーを、約100～約120℃のオーブンまたは炉に0.5～6時間入れておいてから、約250～約600℃の温度でさらに1～6時間加熱することによって、乾燥させ、か焼する。この手順により、アルカリ土類金属化合物／銀混合物の乾燥が達成され、揮発成分が除去され、存在する銀化合物が元素の形に還元される。

カリウム塩および無機塩化物化合物は、同時または別々に、独立の一つまたは複数の含浸ステップにより、含浸溶液として、触媒に導入することができる。この場合も、任意の公知の、多孔質物質含浸法で実施することができる。これは、触媒物質を容器に入れ、容器を排気してから、溶液を導入することにより、簡便に実施することができる。あるいは、担体に含浸溶液を噴霧またはふりかけることができる。次に、過剰な溶液が排出されるようにすることができ、または溶剤を適當な温度の減圧下で蒸発させることによって除去することができる。次に、触媒を中程度の温度(たとえば、120℃)のオーブン内で1/2～5時間乾燥し、かつ／または含浸ステップ間にもっと高温でか焼することができる。このような方法は、“順次”または“連続”製造法と呼ばれる。一つのそのような実施態様の場合、担体は、無機塩化物化合物および銀化合物のみを含浸させ、乾燥、か焼してから、カリウム塩の溶液を含浸させ、その後乾燥させる。このアルカリ土類金属化合物担体付き触媒は、“同時”または“一時”製造法によっても製造することができる。この方法の場合、カリウム促進剤と無機塩化物化合物とが、担体含浸に使用される銀化合物含有溶液に添加される。

溶剤または錯生成／可溶化剤に溶かした銀含有含浸溶液の製造に使用する銀化合物の選択は、特に臨界的であるというわけではないが、溶剤または錯生成／可溶化剤に可溶でかつこれらと反応して望ましくない生成物を生じることがなく、しかも金属銀に転化しうる、当業者に一般に公知の任意の銀化合物を使用することができる。たとえば、銀は、溶剤または錯生成／可溶化剤に、酸化物または塩、たとえば硝酸塩、炭酸塩、またはカルボン酸塩(たとえば酢酸塩、プロピオン

酸塩、酪酸塩、シュウ酸塩、マロン酸塩、リンゴ酸塩、マレイン酸塩、乳酸塩、クエン酸塩、フタル酸塩、脂肪酸エステル）、その他、およびこれらの混合物として、導入することができる。一つの実施態様においては、酸化銀（I）を使用する。か焼条件下で容易に金属の形に還元される一つ以上の銀化合物（たとえば、酸化銀および銀カルボン酸塩）と、塩化銀（これは金属銀に簡単には還元されず、したがって触媒中で無機塩化物促進剤の供給源として作用しうる）との混合物も、有効に使用することができる。意外なことに、塩化銀は、活性で選択性の触媒を得るために、溶液の形で担体に加えなければならない、ということはない。たとえば、塩化銀は懸濁液またはスラリーの形とすることができる、あるいは乾燥固体として担体と直接混合することができる。

多数の溶剤または錯生成／可溶化剤を、銀化合物含有含浸溶液の製造に、適当に使用することができる。適当な溶剤または錯生成／可溶化剤は、銀化合物を十分に溶解するかまたは可溶な形に転化させるかすることのほかに、後続のステップにおいて、洗浄、蒸発、酸化、またはその他の方法によって容易に除去しうるものでなければならない。また、錯生成／可溶化剤は、好ましくは、完成触媒において、該触媒の総重量に対して、好ましくは約10～約60%の範囲の金属銀を与える溶液を生じうるものでなければならない。やはり一般に好ましいのは、この溶剤または錯生成／可溶化剤が水と容易に混和することである。水溶液は使用に便利でありうるからである。銀化合物含有溶液の製造のための溶剤または錯生成／可溶化剤として適当であることがわかっている物質の例としては、アルコールたとえばグリコールたとえばエチレングリコール、アミン（たとえば、アルカノールアミンたとえばエタノールアミンおよびアルキルジアミンたとえばエチレンジアミン）、ならびにカルボン酸たとえば乳酸およびシュウ酸、ならびにこれらの物質の水性混合物がある。一般に、銀化合物含有溶液は、銀化合物を、適当な溶剤または錯生成／可溶化剤たとえば、水、エチレンジアミン、シュウ酸、酸化銀、およびモノエタノールアミンの混合物、に溶解させることによって製造される。次に、この溶液を担体粒子と混合し、余分な溶液を排出する。その後、粒子を適当に乾燥させる。

前述のように、含浸のあと、銀化合物含浸担体粒子は銀化合物の少なくとも一

部を金属銀に転化するために処理し、またこの処理によって銀を担体表面に付着させる。ここで使用する“表面”という言葉は、担体に適用した場合、担体の外表面ばかりでなく、内表面すなわち担体粒子の気孔または内部部分を定める表面、をも意味する。前記処理は、含浸粒子を還元剤たとえば水素またはヒドロジンで処理することによって、かつ／または高温でばい焼し、銀化合物を分解させて銀を遊離金属状態に還元することによって、実施することができる。ある種の可溶化剤たとえばアルカノールアミン、アルキルジアミン、その他は、還元剤としても作用しうる。

完成触媒には、少なくとも触媒作用的に有効な量（プロピレンのプロピレンオキシドへの有意の転化を生じる量を意味する）の金属銀が存在しなければならないが、金属銀の濃度は、好ましくは、触媒の総重量に対して約2～70wt%である。より好ましくは、金属銀の濃度は約10～60wt%の範囲にある。本発明のある種の実施態様の場合、金属でない形の銀も完成触媒中に存在することができ、たとえば触媒が0.1～5wt%の塩化銀を含むことができる。

ここでの意外な発見によれば、この担体付き銀触媒の製造におけるカリウムの存在は、プロピレンエポキシ化触媒としての前記触媒の効率に有意の向上をもたらす。意外なことに、エチレンオキシド技術において促進剤として周知の他のアルカリ金属たとえばセシウムは、触媒性能を認めうるほどには改善しない。カリウムはカリウム塩によって導入されるが、このとき、カリウム陽イオンに対する対イオンとしての特定陰イオンの選択が、最適触媒性能の実現のために臨界的であることがわかった。たとえば、窒素オキシアニオン、たとえば硝酸塩、亜硝酸塩、または窒素原子と酸素原子をともに含む他の陰イオンは、この陰イオンとして作用しうる。触媒製造またはエポキシ化条件下で窒素オキシアニオンに転化しうる種を含むカリウム化合物（すなわち、窒素オキシアニオンの前駆物質）も使用に適している。たとえば、カリウムの炭酸塩がこの触媒の製造に使用でき、このとき触媒は、予備状態調節ステップ中またはエポキシ化中に高温でNOその他の酸化窒素種（nitrogen oxygen species）にさらされる。好ましいカリウム塩の例としては、硝酸カリウム、亜硝酸カリウム、炭酸カリウム、二炭酸カリウム、およびこれらの混合物がある。

効率を高めるためのカリウム塩は任意の公知の方法で触媒に導入することができる。たとえば、銀化合物とカリウム塩の含浸と付着は、同時または順次に実施することができる。たとえば、担体にカリウム塩および銀化合物の一つまたは複数の溶液を含浸させ、乾燥させてから、か焼して、銀化合物を還元し、活性な担体付き銀触媒を生成させることができる。あるいは、カリウム塩を、すでに銀化合物が含浸させられ、乾燥、か焼してある触媒の導入することができる。

同時含浸を行うためには、カリウム塩は、銀化合物含浸溶液とともに使用される溶剤または錯生成／可溶化剤に可溶でなければならない。銀化合物が最初に添加される順次手順の場合、銀化合物と反応せずかつ担体から銀化合物を浸出しない、カリウム塩を溶解しうる任意の溶剤が適当である。一般に水溶液が好ましいが、有機液体たとえばアルコールも使用することができる。カリウム塩を固体担体に導入するのに適当な方法は、当業者に周知である。

カリウム塩は、カリウム促進剤を含まない触媒に比して、担体付き銀触媒の一つ以上の触媒特性（たとえば、選択率、活性、転化率、安定性、収率）の改良をもたらすカリウム促進剤濃度を与えるのに十分な量だけ使用する。正確な量は、供給原料流の組成、触媒に含まれる金属銀および無機塩化物促進剤の量、担体の表面積、操業条件たとえば空間速度と温度、および担体の形状、のようなパラメータによって変化する。しかし、ここでの発見によれば、この触媒が、カリウム促進剤を含まない類似の触媒に対して有意の利点を示すためには、陽イオンとして計算して、触媒の総重量に対して、最小限、少なくとも0.1wt%のカリウム促進剤が存在しなければならない。10wt%もの大きなカリウム濃度を使用することができるが、一般に、5wt%の濃度を越えても、ほとんどさらなる効果が得られるということはない。より好ましくは、カリウム促進剤濃度は、約0.5～約3wt%Kに対応する量である。

本発明のアルカリ土類金属化合物担体付き銀触媒の他の必要な成分は、促進作用を有する量の無機塩化物促進剤である。他の促進剤たとえば金属促進剤たとえばMn、W、Re、その他も存在することができるが、この触媒は、そのような他の物質を実質的に含まない場合でも、割合に大きな活性と選択率で作用することができる。“促進作用を有する量”というのは、無機塩化物促進剤を含まない

触媒に比して、触媒の一つ以上の触媒特性の改良をもたらすのに有効に作用する量を意味する。エボキシ化操業条件下での無機塩化物促進剤の正確な形は、わかつてない。

一般に、無機塩化物促進剤の供給源として使用する無機塩化物化合物の選択は、臨界的であるとは考えられないが、担体付き銀酸化触媒に対する毒であることが知られている物質の導入は避けるべきである。本発明での使用に適する種類の無機塩化物化合物の非限定例としては、アルカリ金属塩化物（たとえば、塩化カリウム、塩化ナトリウム）、アルカリ土類金属塩化物（たとえば、塩化マグネシウム、塩化バリウム、塩化カルシウム）、および遷移金属塩化物（たとえば、塩化銀、五塩化モリブデン、五塩化タンゲステン、五塩化レニウム）がある。本発明の特に好ましい実施態様においては、塩化銀（無機塩化物促進剤の供給源として作用する）と触媒製造条件下で金属銀に転化しうる銀化合物との組合せが使用される。

担体は、含浸その他のやり方で一つ以上の無機塩化物化合物と混合される。これは、触媒の他の成分が添加されるのと同時、またはその前および／もしくは後に実施することができる。本発明の有利かつ便利な一つの実施態様においては、無機塩化物化合物、カリウム塩、および銀化合物が触媒に同時に導入される。もう一つの好ましい実施態様においては、カリウム塩が、銀化合物と無機塩化物化合物を含む含浸担体のか焼後に、導入される。

無機塩化物化合物は、溶液の形あるいは固体として触媒に加えることができる。たとえば、無機塩化物化合物が銀化合物および／またはカリウム塩から成る含浸溶液の製造に使用される溶剤に可溶である場合、含浸法を使用して、無機塩化物化合物を触媒に導入するのが便利であることが多い。そのような含浸は、銀化合物またはカリウム塩含浸に対して、順次または同時法によって実施することができる。この無機塩化物化合物を固体として加える場合、一般に好ましくは、微細に分割した形の無機塩化物化合物を使用し、かつ／または触媒の成分を粉碎、ボールミリング、その他によって密接に混合して、担体に対して無機塩化物化合物が割合に分散して均一に分布するようにする。

ここでの発見によれば、触媒性能の有意の改良のために必要な、担体もしくは

触媒中に存在または担体もしくは触媒上に付着している無機塩化物促進剤の最小限量は、担体付き銀触媒の総重量に対して、0.05 wt% C1（促進剤の存在形態にかかわりなく、元素として評価）である。大体のところを言えば、無機塩化物促進剤の最大量は、2 wt%である。0.1～1.5 wt% C1の範囲内の操業が特に有利である。

上で定めた限界内で得られる利益の程度は、それぞれの性質および特性、たとえば反応条件、触媒製造法、使用する担体の表面積と気孔構造と表面の化学的性質、触媒の銀含有率、および触媒のカリウム含有率、によって変化する。

本明細書と請求項とによって示され、主張される、無機塩化物促進剤の量の存在は、他の活性剤、促進剤、エンハンサー、安定剤、向上剤、その他の使用を排除するものではない。

本発明のエポキシ化法において、プロピレンと酸素含有気体（すなわち、分子酸素を含む気体）とは、前記触媒の存在下、少なくともプロピレンを部分酸化して対応するエポキシドとするのに有効な条件下で、反応器内で一緒にされる。代表的なエポキシ化条件には、約180～320°Cの程度の反応器の反応帯域内温度（より好ましくは、200～300°C、もっとも好ましくは、220～280°C）、および約1～約60 atmの圧力が含まれる。エポキシド選択率を高めるのに有利なように、供給原料流が二酸化炭素を含むのが好ましい。気体酸化窒素種（以下で、もっと詳しく述べる）も、該酸化窒素種をプロピレン（新鮮および／または再循環）および分子酸素を含む供給原料流に導入することによって、反応器内の反応帯域に供給するのが好ましい。触媒が、か焼後に硝酸カリウムが該触媒に添加される方法以外の方法で製造される場合には、特にそうである。有機ハロゲン化物たとえば塩化エチルも供給原料流内に存在することができるが、有機ハロゲン化物が存在しなくとも、十分な結果が得られる。たとえば、本発明の一つの好ましい実施態様の場合、供給原料流中の有機ハロゲン化物の濃度は実質的にゼロ（すなわち、<1 ppm）である。

供給原料流に導入するのに適した酸化窒素種の例としては、NO、NO<sub>2</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>、N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>、またはエポキシ化条件下でこれらのガス特にNOおよびNO<sub>2</sub>の一つを生成しうる任意の気体物質、ならびにこれらのうちの一つ特にNOと

CO、PH<sub>3</sub>、SO<sub>3</sub>、およびSO<sub>2</sub>のうち一つ以上の混合物、の少なくとも一つがある。NOがもっとも好ましい酸化窒素種である。

存在する気体酸化窒素種の量は臨界的ではないが、多くの場合、選択する特定触媒組成とエポキシ化条件に応じて、触媒を、使用前（予備状態調節ステップとして）またはエポキシ化工程での使用中に、酸化窒素種に暴露するのが有利である。最適量は、一部は、使用する特定のカリウム塩、無機塩化物化合物、および随意の金属促進剤、ならびにこれらの濃度によって、また、カリウム塩と無機塩化物促進剤との最適量に影響するものとして前述した他の要因によって、決定される。一般に、プロピレンのエポキシ化のために適当な酸化窒素種濃度は、N<sub>2</sub>をパラストとして使用する場合、約0.1～約2,000 vol ppmである。

反応で使用する“酸素”は、純粋の分子酸素、原子酸素、エポキシ化条件下で存在しうる原子または分子酸素から誘導される任意の遷移ラジカル種、少なくとも一つの前記物質と他の気体物質との混合物、およびエポキシ化条件下で前記物質の一つを生成しうる物質、を含むと定義することができる。酸素は、一般に、空気、市販の純粋酸素、またはエポキシ化条件下で気体状態で存在しつつ分子酸素を生成する他の物質として、反応器に導入される。

供給原料流は、また、パラストまたは希釈剤、たとえば窒素または他の不活性気体をも含むことができる。酸素の供給源として空気を使用する場合には、特にそうである。いろいろな量の水蒸気も存在することができる。

二酸化炭素も、本発明のエポキシ化法における供給原料流の成分として含まれるのが好ましい。ある限界内での二酸化炭素の存在は、本発明の範囲内で、触媒の性能に予想外の改良をもたらすことがわかった。特に、プロピレンオキシド選択率は、一般に、供給原料中の二酸化炭素濃度の増大につれて、増大する。好ましい向上は、一般に、供給原料に1～6.0 vol %のCO<sub>2</sub>を使用した場合に見られるが、5～50 vol % CO<sub>2</sub>が好ましい。供給原料中の二酸化炭素の濃度は、ここで述べるプロピレンエポキシ化法の実施中に有效地に変えることができる。たとえば、ここでの発見によれば、新鮮触媒の装填による工程開始において、選択率は、供給原料流に二酸化炭素を含ませることによって、長時間にわたって有意に改善できることが多い。触媒が十分に状態調節されて所望レベルの性能が

実現されたら、CO<sub>2</sub>の供給を不連続にすることができる、あるいは止めることができる。

反応帯域、またはエポキシ化条件下で反応物と触媒が一緒になる反応器領域、に供給される気体成分は、一般に、反応器に導入する前に混合される。しかし、必要であれば、これらの成分は、別々に、またはいろいろな組合せで導入することもできる。したがって、前述の特定組成を有する供給原料流を、個々の成分が反応帯域にいる前またははいる時に生成させることができる。供給原料流は、反応器からの再循環流を使用することができ、あるいは再循環流を含むことができる。このように、ここでの“供給原料流”という言葉の使用は、本発明の方法を、すべての気体成分が該成分の反応帯域への導入に先立って混合される実施態様に限定することを意図するものではない。本発明の方法と触媒を使用する反応器は、当業者に公知の任意のタイプのものとすることができます。本発明で使用できる反応器パラメータのいくつかについて、以下で簡単に説明する。

供給原料流の成分は下記の表に示す量だけ存在するのがもっとも適当である。

成分	プロピレン酸化の場合の v o l % (または p p m)
プロピレン	約 2 ~ 約 5 0 %
酸素	約 2 ~ 約 1 0 %
有機ハロゲン化物	0 ~ 約 2, 0 0 0 p p m、より好ましくは < 1 p p m、もっとも好ましくは 0
酸化窒素種	0 ~ 約 2, 0 0 0 p p m
プロピレン以外の	
炭化水素	0 ~ 約 8 0 %
二酸化炭素	0 ~ 6 0 %、より好ましくは 5 ~ 5 0 %
窒素または他の	
バラスト気体	残り

本発明は、任意の寸法とタイプの気相エポキシ化反応器、たとえば当業者に公知の固定層および流動層反応器、で使用することができるが、本発明は、標準的

な、固定層、多管式反応器、たとえば現在エチレンオキシド反応器として使用されているもので、もっとも広範囲の用途を見出すと予想される。これらの反応器には、一般に、壁冷却、および断熱または非壁冷却反応器が含まれる。管の長さは一般に約1.5～約1.8m（約5～約6.0フィート）とすることができますが、しばしば約4.5～約13.5m（約1.5～約4.5フィート）の範囲にある。管の内径は、約1.25～約6.3cm（約0.5～約2.5インチ）とすることができますが、一般に約2～約3.8cm（約0.8～約1.5インチ）であると予想される。適当な外殻内に平行に配置された、複数の触媒装填された管を使用することができます。ガス空間速度（GHSV）は一般に約500～約10,000hr<sup>-1</sup>の範囲にある。代表的なGHSV値は、約1～約60atm通常約1.1～約30atmの圧力のとき、約800～約3,000hr<sup>-1</sup>の範囲にある。接触時間は、0.5～7.0%好ましくは5～30%のプロピレンが転化されるのに十分なものとすべきである。

#### 例

##### 例1

この例では、本発明による担体付き銀触媒の製造と使用を示す。炭酸カルシウム（25.7g）を、塩化銀（1.8g）、酸化銀（35.6g）、モリブデン酸アンモニウム（0.6g）、エチレンジアミン（20.56g）、シュウ酸（20.60g）、エタノールアミン（7.20g）、および蒸留水（27.90g）と混合し、得られる混合物を4時間ボールミーリングした。110℃で1時間乾燥してから、含浸担体を300℃で3時間か焼した。その後、水（80ml）に溶かした硝酸カリウム（2.8g）溶液を、回転蒸発器により20分かけてか焼物質と混合した。110℃で2時間乾燥することにより、最終の担体付き銀触媒を得た。この触媒の元素組成は、54wt%Ag、19wt%Ca、1.1wt%K、0.55wt%Mn、0.94wt%N、および0.50wt%C1であった。この触媒のエポキシ化性能を、4mol%プロピレンと8mol%O<sub>2</sub>を含み、酸化窒素種、アルキルハロゲン化物、二酸化炭素を含まない供給原

価した。得られた結果を下記の表に示す。

流にさらされた 時間 (分)	P(atm (psig))	P0選択率 (%)	C3=	P0 生産性(kgP0/m <sup>3</sup> hr (lbPO/ft <sup>3</sup> hr))	P0流出 (ppm)
0	2.0 (30)	45	21	10.4 (0.65)	3750
1350	6.8 (100)	45	25	12 (0.75)	4200

500°Cでか焼した類似組成の触媒に比して(例2参照)、この触媒はより速く活性を現し、またより良い全体的性能を有するように思われる。

#### 例2

例1の手順を繰り返した。ただし、か焼温度を500°Cに上昇させた。得られた触媒は下記の元素組成を有する。

元素	w t %
Mo	0.49
Cl	0.70
Ca	15.0
Ag	49.0
N	0.21
K	0.57

前記のようにして製造した触媒のエポキシ化性能を、8 vol %プロピレン、8 vol %酸素、およびいろいろな量の気体添加物を含む供給原料流を用いて、2.0 atmゲージ圧(30 psig)で、固定層反応器において評価した。得られた結果を下記の表に示す。

温 度 (°C)	流にさらされ ている時間 (分)	NO (ppm)	E t C I (ppm)	CO <sub>2</sub> (mol%)	G H S V (hr <sup>-1</sup> )	P O 選択率 (%)	C <sub>3</sub> = 転化率 (%)	P O生産性 kgPO/m <sup>3</sup> hr (1bPO/ft <sup>3</sup> hr))	P O流出 (ppm)
250	0	0	0	0	2400	34	6	9.76(0.61)	1700
250	4400	0	0	10	2400	58	1.5	4.68(0.29)	800
250	5580	0	0	10	1200	58	3.5	4.32(0.27)	1500
250	5850	0	5	10	1200	58	3.5	4.32(0.27)	1500
250	6300	5	5	10	1200	52	4	4.32(0.27)	1500
250	7290	5	5	10	2400	64	1.5	6.40(0.40)	1100
240	7650	5	5	10	2400	60	2.5	6.40(0.40)	1100

これらの試験が示すように、本発明の触媒は、供給原料流中に塩化エチルまたは窒素酸化物が存在しない場合でも、プロピレンオキシドの生成を選択的に触媒することができる。前記添加物の供給原料への導入は、この触媒の性能に実質的变化をもたらさない。

#### 例3

本発明により、炭酸カルシウム上に支持された銀触媒を製造した。この触媒は

(使用した反応物の割合から計算して)、50 wt% Ag、0.5 wt% Mo (五塩化モリブデンから誘導される)、0.6 wt% Cl (五塩化モリブデンから誘導される)、2 wt% K (か焼後に触媒に加えられる硝酸カリウムから誘導される) に対応する元素組成を有する。

供給原料中に気体促進剤を添加すること、およびプロピレン酸化におけるように使用に先立って気体有機塩化物 (塩化エチル) によって前処理することの影響を、前記触媒に関して調べた。塩化エチルによる前処理は、試験Aにおいて、500 ppm 塩化エチル、5 vol% O<sub>2</sub>、残りN<sub>2</sub>、250°C、2.0 atm ケージ圧 (30 psig)、1200 hr<sup>-1</sup> GHHSV、20 hr の条件で、実施した。試験Bでは、塩化エチル前処理は行わなかった。得られた結果を表1にまとめて示す。試験A-2およびB-2はそれぞれ試験A-1およびB-1の継続であり、ある時間後に二酸化炭素の供給を打ち切ったものである。すべての試験は、10 vol% のプロピレンと 6 vol% の酸素を含む供給原料流を使用して、250°C、2.0 atm ケージ圧 (30 psig)、および 1200 hr<sup>-1</sup> GHHSV の条件で実施した。

試験A-1と試験B-1との比較、および試験A-2と試験B-2との比較によれば、塩化エチルによる前処理は触媒性能にほとんどまたはまったく影響を及ぼさない。したがって、無機塩化物促進剤によって改質した触媒の使用においては、触媒前処理ステップを省略することができる。

試験	塩化ガル	CO <sub>2</sub> vol%	流れにさらされて いる時間, hr	プロピレン 転化率, %	プロピレンオキシド 選択率, %	PO生産性, kg/m <sup>3</sup> hr (lb/ft <sup>3</sup> hr)
A-1	アリ	12	16	5	49	8 (0.5)
A-2	アリ	0	64	9	35	9.6 (0.6)
B-1	ナシ	16	88	5	47	8 (0.5)
B-2	ナシ	0	114	11	36	12.8 (0.8)

例4

5.0 wt% Ag、2 wt% K (か焼後に順次添加されるKNO<sub>3</sub>から誘導される)、および0.6 wt% Cl (AgClから) に対応する元素組成を有する、炭酸カルシウム担体付き銀触媒を製造した。10 vol% プロピレン、5 vol% O<sub>2</sub>、および200 ppm NOを含む供給原料流、250°C、1200 hr<sup>-1</sup>HSVの条件を使用して、プロピレン転化率11%、プロピレンオキシド選択率30%、およびプロピレンオキシド生産性9.76 kg/m<sup>3</sup>·hr (0.611 b/ft<sup>3</sup>·hr)を得た。

この触媒中に無機塩化物促進剤を含むことの利点を示すために、AgClまたは他の塩化物供給源なしで製造した担体付き銀触媒 (4.0 wt% Ag、2 wt% K (同時含浸によりKNO<sub>3</sub>として添加)) を使用して、同じ条件下で、比較エボキシ化試験を実施した。この触媒の性能はすべての面でAgCl改質触媒に劣っており、4.8 プロピレン転化率、3.6% プロピレンオキシド選択率、0.48 kg/m<sup>3</sup>·hr (0.031 b/ft<sup>3</sup>·hr) プロピレンオキシド生産性を与えた。

例5

この例では、無機塩化物化合物で改質した、タングステン促進、担体付き銀触

銀 (25.75 g)、タングステン酸アンモニウム酸化物 (0.5 g)、エチレンジアミン (20.56 g)、シュウ酸 (20.6 g)、エタノーアミン (7.20 g)、および蒸留水 (27.9 g) と混合し、得られる混合物を4時間にわたってボールミリングした。この含浸担体付き触媒を、110°Cで1時間乾燥してから、300°Cで3時間か焼した。そのあと、水 (80 ml) に溶かした硝酸カリウム (3.2 g) 溶液を、回転蒸発器により、20分かけて、か焼物質と混合した。110°Cで2時間乾燥することにより、最終の担体付き銀触媒を得た。分析による元素組成は、41 wt% Ag、22 wt% Ca、2.1 wt% K、0.7 wt% W、0.5 wt% Cl、および0.96 wt% N であった。

この触媒のエポキシ化性能を、逆混合反応器により、4 vol% プロピレン、8 vol% 酸素、および10 ppm NO を含む供給原料流、232°C、1200 hr<sup>-1</sup> GHSV、および2.0 atm ゲージ圧 (30 psig) の条件下で、評価した。プロピレン転化率は20%、プロピレンオキシド選択率は42%、PO 生産性は 10.4 kg/m<sup>3</sup>·hr (0.651 b/ft<sup>3</sup>·hr) (流出流中に 3500 ppm PO) であった。同じ触媒を使用した固定層試験では、288°C、4800 hr<sup>-1</sup> GHSV、および2.0 atm ゲージ圧 (30 psig) (50 ppm NO を除き、同じ供給原料流組成) の条件において、22% プロピレン転化率、29% のプロピレンオキシド選択率、および PO 生産性 32 kg/m<sup>3</sup>·hr (2.01 b/ft<sup>3</sup>·hr) (流出流中に 2500 ppm PO) が得られた。

#### 例6

この例では、無機塩化物化合物で改質した、レニウム促進、担体付き銀触媒の製造を示す。炭酸カルシウム (12.85 g) を、塩化銀 (0.9 g)、酸化銀 (17.80 g)、過レニウム酸アンモニウム (0.41 g)、炭酸カリウム (1.55 g)、エチレンジアミン (10.28 g)、シュウ酸 (10.30 g)、エタノールアミン (3.20 g)、および蒸留水 (14.0 g) と混合し、得られる混合物を4時間ボールミリングした。110°Cで1時間乾燥してから、この含浸担体付き触媒を、300°Cで3時間か焼した。分析によれば、この触媒の

(23)

元素組成は、5.0 wt% Ag、0.5 wt% Re、2 wt% K、および0.6 wt% Cl であった。

この触媒のエボキシ化性能を、10 vol% プロピレン、5 vol% 1% 酸素、および200 ppm NO を含む供給原料流を使用して、250°C、1200 hr<sup>-1</sup> GHSV、および2.0 atm ゲージ圧 (30 psig) の条件で、固定層反応器により評価した。プロピレン転化率は10.9%、プロピレンオキシド選択率は42.4%、またPO生産性は14.6 kg/m<sup>3</sup>·hr (0.91 b/ft<sup>3</sup>·hr) (流出流中に4740 ppm PO) であった。

(24)

【国際調査報告】

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 98/02959

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 6 C07D301/10 B01J23/66 B01J27/10		
According to International Patent Classification(IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 6 C07D B01J		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	GB 1 338 901 A (BP CHEMICALS LIMITED) 28 November 1973 see the whole document	1-16
Y	US 5 625 084 A (PITCHAI R ET AL) 29 April 1997 see the whole document	1-16
A	WO 95 05896 A (SHELL INTERNATIONALE RESEARCH MAATSHAPPIJ B.V.) 2 March 1995 see the whole document	1-16
<input type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C.		<input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.
<p>* Special categories of cited documents :</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubt on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.</p> <p>"S" document member of the same patent family</p>		
Date of the actual completion of the international search	Date of mailing of the international search report	
15 September 1998	23/09/1998	
Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.O. Box 5018 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel: (+31-70) 340-2040, Tx: 31 551 epo nl. Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer  Allard, M	

(25)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

Int'l. Appl. No.  
PCT/EP 98/02959

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)			Publication date
GB 1338901	A 28-11-1973	NONE			
US 5625084	A 29-04-1997	AU 1545897 A	22-08-1997	WO 9728142 A	07-08-1997
		US 5686380 A	11-11-1997		
WO 9505896	A 02-03-1995	AU 7614394 A	21-03-1995	CA 2170032 A	02-03-1995
		EP 0724479 A	07-08-1996	JP 9501606 T	18-02-1997